

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003711498

WPI Acc No: 1983-707680/198328

XRAM Acc No: C83-065129

XRPX Acc No: N83-120403

**Scale removal agent for inner surfaces of pipes or boilers - comprises alpha hydroxy-acetic acid, polycarboxylic acid(salt) and anionic and nonionic surfactant**

Patent Assignee: NIHON NOYAKU CO LTD (NIPY)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 58092499 | A    | 19830601 | JP 81191515 | A    | 19811128 | 198328 B |
| JP 89019958 | B    | 19890413 |             |      | 198919   |          |

Priority Applications (No Type Date): JP 81191515 A 19811128

Patent Details:

| Patent No   | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-------------|------|-----|----|----------|--------------|
| JP 58092499 | A    |     | 5  |          |              |

Abstract (Basic): JP 58092499 A

Agent comprises alpha-hydroxyacetic acid, polycarboxylic acid (salt) and anionic and nonionic type surfactant. Pref. polycarboxylic acid (salt) is polyacrylic acid, sodium polyacrylate, or ammonium polyacrylate. Pref. surfactant is alkyl sulphate, alkyl aryl sulphonate, alkyl amidosulphonate, or dialkyl phosphoric ester.

Used for removal of Fe system scale, Ca system scale, or silicic acid system scale from the inner surfaces of pipes or boilers.

In an example, 5.0% alpha-hydroxyacetic acid, 0.2% polymaleic acid, and 0.02% surfactant were mixed to obtain a scale removing agent. A scale consisting of 36.8% SiO<sub>2</sub>, 0.89% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 19.3% CaO, 31.3% MgO, and 0.06% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was immersed in 100 ml of a soln. of the agent for 5 hrs., and dissolved in the soln.

Title Terms: SCALE; REMOVE; AGENT; INNER; SURFACE; PIPE; BOILER; COMPRISE; ALPHA; HYDROXY; ACETIC; ACID; POLY; CARBOXYLIC; ACID; SALT; ANION; NONIONIC; SURFACTANT

Index Terms/Additional Words: SODIUM; POLYACRYLATE; POLYACRYLIC; AMMONIUM; SULPHONATE; SULPHATE; ALKYL; ARYL; DI; PHOSPHORIC; ESTER

Derwent Class: D15; E19; G04; M12; Q78

International Patent Class (Additional): C02F-005/10; C09K-003/00; C23F-014/00; F28G-009/00

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): D04-A03; E10-C04D; E31-P05; E34-D; E35-U; G04-B08; M12-A01

Chemical Fragment Codes (M3): \*01\* H4 H401 H481 H8 J0 J011 J1 J171 M280 M311 M321 M342 M349 M381 M391 M416 M620 M781 M903 M910 Q231 Q461 R023 \*02\* A212 A220 A426 A940 B114 B701 B712 B720 B831 C108 C550 C730 C800 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M750 M903 N162 N163 Q231 Q461

Derwent Registry Numbers: 0448-U

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-92499

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 02 F 5/10  
C 09 K 3/00  
C 23 F 14/00  
// F 28 G 9/00

識別記号

庁内整理番号  
7917-4D  
6526-4H  
7128-4K  
8013-3L

⑭ 公開 昭和58年(1983)6月1日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ スケール除去剤

⑯ 特 願 昭56-191515  
⑰ 出 願 昭56(1981)11月28日  
⑱ 発 明 者 郷和久  
西宮市仁川百合野町7の20

⑲ 発 明 者 谷口幸男  
伊丹市美鈴町5の30  
⑳ 出 願 人 日本農薬株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目2番  
5号  
㉑ 代 理 人 弁理士 萼優美 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

スケール除去剤

2. 特許請求の範囲

α-ヒドロキシ酢酸、ポリカルボン酸若しくはその塩及びアニオン若しくはノニオン型界面活性剤を含有することを特徴とするスケール除去剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明はスケール除去剤に関する。

各種給配水系統とりわけ熱交換系統例えばボイラー、熱交換器、冷却塔系統では、水の蒸発、金属表面の腐蝕、水中の無機物等があいまって配管内に生成するスケールが、伝熱効果、冷却効果の著しい阻害要因となるため、スケールの除去作業は欠かせない重要な仕事の一つとなっている。スケールのうち、鉄酸化物を多く含む鉄系スケール、カルシウム系スケール、ケイ酸系(シリカ系ともいう)スケールが一般的に問題視されている。従来スケール除去のため、塩

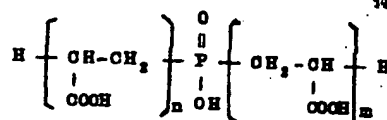
酸、硫酸等の無機酸、炭酸、クエン酸等の有機酸による酸洗浄が広く行なわれているが、ケイ酸分(BiO<sub>2</sub>)を多く含有するスケールの除去には効果が充分でない。しかし、それでも他に有効な方法がないため、このようなシリカ系スケールの処理には、長時間を要する上に操作の厄介な方法、すなわち、カセイソーダと塩酸とを交互に何回も繰り返し行なう方法が行なわれていた。最近酸性弗素化合物を有機酸とか過酸化水素と併用してシリカスケールを除去しようとする提案もなされているが(特公昭55-33679号、特開昭55-109498号)、毒性、作業安全性、系地金属に対する腐蝕性、廃液処理等幾多の懸念を有する。そのほか、シリカ系スケールの除去方法としてはこれといった妙案のないのが現状で、新しい方法の開発が強く望まれている。

本発明者等は意外にも、α-ヒドロキシ酢酸、ポリカルボン酸若しくはその塩及びアニオン若しくはノニオン型界面活性剤の併用によりシリカ系スケールを効果的に除去できることを知つ

た。本発明は、この新しい知見に基づくものである。

$\alpha$ -ヒドロキシ酢酸はグリコール酸とも称される。このものは、とくに酸液またはクエン酸と併用して鉄系スケールの除去のために使用されている。しかしながら、このような処方では、シリカ系スケールを除去することはできない。

本発明で使用するポリカルボン酸は遊離の形で水溶性塩の形でよく、例えばポリアクリル酸（例えば日本化薬（株）製カヤクリルレジン H-32（商品名））、ポリアクリル酸ソーダ（例えば日本化薬（株）製カヤクリルレジン H-35 H（商品名）、松本油脂製薬（株）製マーボゾール RA-40（商品名））、ポリアクリル酸アソモニウム（例えば松本油脂製薬（株）製マーボゾール RA-40 A（商品名））等の有機酸ポリマー；例えばエチレンジアミンテトラアセテイツクアレットド（EDTA）、ニトリロトリアセテイツクアレットド（NTA）等のアミノポリカルボン酸；例えば式



( $m \neq 0$ ,  $n \neq 0$ ,  $m+n=2 \sim 6$ )

で表わされる化合物（チバ・ガイギー社、ペルクレン 500（商品名））、2-ホスホノ-1,2,4-トリカルボキレプタン（バイエル社、PBS-AM（商品名））等のホスフィノー若しくはホスホノ-ポリカルボン酸等を示すことができる。

本発明で使用するアニオン型界面活性剤は、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等の親水基を有する界面活性剤で、例えばアルキルサルフェート、アルキルアリアルスルホネート、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルアミドスルホネート、リシノール酸エステルの硫酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩、 $\alpha$ -ホスホノ脂肪酸エステル塩、ジアルキル燐酸エステル塩等を挙げることができる。

が、なかでもジアルキルスルホコハク酸エステル塩は特に有効である。一方、ノニオン型界面活性剤としては通常のエーテル型、エーテルエステル型、エステル型、含窒素型等の界面活性剤を使用することができ例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン-9,10-オクタデカンジオール、ポリオキシエチレン-9,10-ジヒドロキステアロニトリル、直鎖2級アルコールのエチレンオキサイド付加物等を示すことができる。

本発明のスケール除去剤は、 $\alpha$ -ヒドロキシ酢酸、ポリカルボン酸若しくはその塩及びアニオン若しくはノニオン型界面活性剤を通常の方法により混合してなり水溶液として提供される。その基本的な製剤処方例は、純度100%換算で全量に対し $\alpha$ -ヒドロキシ酢酸を10~50%（重量%、以下同じ）、ポリカルボン酸若し

くはその塩を1~20%、上記界面活性剤を0.1~2%を含有する水溶液である。製剤化に際して、この分野で通常使用されている腐蝕インヒビター及び場合によっては消泡剤その他スケール除去のために好ましくかつ本発明薬剤の効果を著しくそこなうことにならないその他の添加剤は任意に配合することができるのは勿論である。上記処方例はその実験使用時の濃度つまり希釈度にあわせて、使用に都合のよい配合割合に適宜変更することができることは勿論である。本発明薬剤は、実験使用に際しては、処理すべき系統が保有する水量及びスケールの種類、程度等を予備的に調査した上で通常の方法に従って薬剤を添加すればよい。

本発明によればカルシウム系スケール、鉄系スケールは勿論、とりわけ従来困難視されていたシリカ系スケールを効果的に除去することができる。本発明のスケール除去剤の作用機構その詳細は今後の研究にまたねばならないが、スケールに含まれる金属（カルシウム、マグネ

レウム、鉄)にまず作用してその一部を溶解せしめ更に溶解部分から薬剤が深部に浸透することによりスケールに亀裂を生じせしめ結果として溶解、はく離させるものと考えられ、各成分のあいまつた作用により溶解、溶解、はく離が進行するものである。この意味から溶解促進剤、溶解若しくははく離を促進する薬剤若しくは手技の追加は更に本発明の実施の態様を有利なものとするであろう。

#### 実施例 1

下記表中に示した割合で各成分を含有する試験用薬液(水溶液)を調製しその100mlを200mlビーカー中にとり下記組成の塊状スケール(1cm×1cm)を浸漬し室温下で5時間放置しスケールの溶解状態を観察した。

スケールの組成(%)

|                  |                                |     |     |                                |
|------------------|--------------------------------|-----|-----|--------------------------------|
| SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | MgO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 368              | 089                            | 193 | 313 | 006                            |

注) スケールの外観: 灰白色

③界面活性剤は松本油脂製薬(株)製のソリュムシオクチルスルホサクレネート(商品名マーボマーセPT)を使用した。

この成績は、α-ヒドロキシ酢酸を界面活性剤と併用しても、またα-ヒドロキシ酢酸をポリカルボン酸と併用してもスケール溶解作用は得られないかまたは得られても実用的でないのに対して、本発明区では良好な溶解作用が得られたことを示している。また、本発明区の成績は、塊状処理のモデル試験成績とみることもできるので、各成分の使用量、濃度について示唆を与えている。

#### 実施例 2

下記表に示す各種有機酸、無機酸につきシリカ系スケールの溶解作用の比較試験を、実施例1と同様の方法にて行なった。スケールは実施例1で使用したものと同じである。

また、実施例1で使用したポリマレイン酸、界面活性剤をそれぞれ0.2%、0.02%を含有せしめた試験用薬液(水溶液)に下記表に示し

#### 溶解程度の評価基準

変化なしを(ー)とし、完全溶解を(卅)として、その間を(±)、(+)、(++)に区分して評価した。

表-1

| 成分<br>区 | 配合割合例         |             |           | 溶解<br>状態 |
|---------|---------------|-------------|-----------|----------|
|         | α-ヒドロキシ<br>酢酸 | ポリマレイン<br>酸 | 界面<br>活性剤 |          |
| 本発明区    | 5.0           | 0.2         | 0.02      | 卅        |
|         | 5.0           | 0.5         | 0.02      | 卅        |
|         | 5.0           | 1.0         | 0.02      | 卅        |
|         | 5.0           | 2.0         | 0.02      | 卅        |
| 比較区     | 5.0           | 0           | 0.02      | ー        |
|         | 5.0           | 0.5         | 0         | +        |
|         | 0             | 0.5         | 0         | ー        |
|         | 0             | 2.0         | 0         | ー        |

注) ①配合割合は純品換算で表示した。以下の実施例で同じ。

②ポリマレイン酸はチバガイギー社のペルクレン200を使用した。

た酸を所定濃度となるように添加して試験した。

表-2

| 酸         |      | 溶解状態 |
|-----------|------|------|
| 種類        | 添加量例 |      |
| α-ヒドロキシ酢酸 | 4    | 卅    |
| 塩酸        | 4    | ー    |
|           | 2    | ー    |
| スルファミン酸   | 4    | ー    |
| 亜硫酸       | 4    | ー    |
| 硝酸        | 4    | ー    |
| クエン酸      | 4    | ー    |
| グルコン酸     | 4    | ー    |
| 酢酸        | 4    | ー    |
| 酒石酸       | 4    | ー    |
| リンゴ酸      | 4    | ー    |

この成績は、α-ヒドロキシ酢酸が特異的に有効であることを示している。塩酸2%液は鉄系スケール、カルシウム系スケール除去のために汎用されているがシリカ系スケールの溶解作用は認められなかった。また、鉄系スケールの

除去のために粉末剤として提供されしはば該粉末が管中に残存するとして懸念が指摘されているスルファミン酸、リンゴ酸、酪酸、クエン酸、植石酸等もレリカ系スケールには解膠作用が認められなかつた。

## 実施例 3

下記表に示した試験用薬液(水溶液)につき、レリカ系スケールの解膠性能を調査した。供試スケール、ポリマレイン酸、界面活性剤及び試験方法は実施例1と同様である。

表 - 3

| 試験用薬液の組成例 |         |       | 解膠状態     |
|-----------|---------|-------|----------|
| α-ヒドロキシ酢酸 | ポリマレイン酸 | 界面活性剤 |          |
| 1.4       | 0.2     | 0.02  | 24時間放置後+ |
| 2.8       | 0.2     | 0.02  | 5時間放置後+  |
|           |         |       | 12時間放置後+ |
| 5.6       | 0.2     | 0.02  | 5時間放置後+  |
| 8.4       | 0.2     | 0.02  | 2時間放置後+  |

この成績は本発明処方スケール除去剤が短時間に従来困難とされていたレリカ系スケール

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| 2-ホスホノ-1, 2, 4-トリカルボキシブタン (PBB-AM) | + |
| ホスフィノカルボン酸(ペルクレン500)               | + |
| EDTA                               | + |

## 実施例 5

実施例1と同様の方法により各種界面活性剤につきスケール除去作用を観察した。スケール及びポリカルボン酸は実施例1と同じである。浸漬時間は5時間。

試験用薬液(水溶液)組成

|           |       |
|-----------|-------|
| α-ヒドロキシ酢酸 | 5%    |
| ポリマレイン酸   | 0.2%  |
| 界面活性剤     | 0.02% |

表 - 5

| 界面活性剤(商品名)  | 解膠状態 |
|---|------|
| ア<br>ニ<br>オ<br>ン<br>ナフタレンスルホン酸ソーダ<br>(花王アトラス:ネオペレックスF-60) | +    |
| ナフタレンスルホン酸ソーダ<br>(花王アトラス:ペレックスHBL)                        | +    |

を効果的に解膠する作用を有することを示している。また、この成績は、本発明処方スケール除去剤の現場での使用方法につき、示唆を与えており、α-ヒドロキシ酢酸の処理濃度が25%~3%以上でより効果的に解膠作用が得られることを示している。

## 実施例 4

実施例1と同様の方法により各種ポリカルボン酸につきスケール除去作用を観察した。スケール及び界面活性剤は実施例1と同じである。浸漬時間は5時間。

試験用薬液(水溶液)組成

|            |       |
|------------|-------|
| α-ヒドロキシ酢酸  | 5%    |
| ポリカルボン酸(塩) | 0.2%  |
| 界面活性剤      | 0.02% |

表 - 4

| ポリカルボン酸(塩)(商品名)             | 解膠状態 |
|-----------------------------|------|
| ポリアクリル酸(ガヤラルレオンH-32)        | +    |
| ポリアクリル酸ソーダ(マーボゾールRA-40)     | +    |
| ポリアクリル酸アンモニウム(マーボゾールRA-40A) | +    |

|  |   |
|--|---|
| ノ<br>ニ<br>オ<br>ン<br>ポ<br>リ<br>オ<br>キ<br>シ<br>エ<br>チ<br>レ<br>ン<br>ラ<br>ウ<br>リ<br>ル<br>エ<br>ー<br>テ<br>ル<br>(花王アトラス:ブリツウ) | + |
| ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル<br>(花王アトラス:エマルゲン913)   | + |
| ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー<br>(旭電化:フルロニツクL64)  | + |
| クワリトリメチルアンモニウムクロライド  | + |
| クワリルアミンアセテート   | + |
| ラウリルベタイン   | + |

この成績はアニオン型及びノニオン型界面活性剤が有効であることを示している。

## 実施例 6

200 mlのビーカーに下記組成の試験用薬液(水溶液)100 mlを取り、これに種々の組成の塊状スケール(1cm×1cm)を浸漬しスケールの解膠状態を観察した。その結果いずれのスケールも2~5時間以内に完全に解膠した。

試験用薬液組成

|           |    |
|-----------|----|
| α-ヒドロキシ酢酸 | 5% |
|-----------|----|

ポリアクリル酸(カヤクリルレジンB-32) 0.5%

ソジウムオクタサルホサクレネート 0.04%

(マーボマーセPT)

を水に溶解したもの。

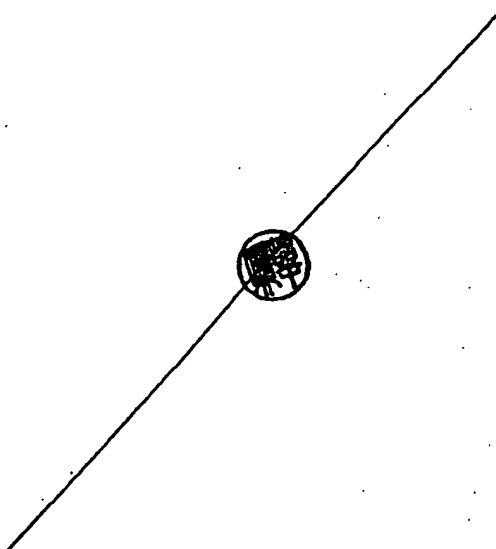


表-6

| 試料 | スケール組成例 |                  |                                |     |     |                                |     | 完全溶解までに要した時間(hrs) |
|----|---------|------------------|--------------------------------|-----|-----|--------------------------------|-----|-------------------|
|    | 外観      | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | MgO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | その他               |
| 1  | 灰白色     | 368              | 089                            | 193 | 313 | 006                            | -   | -                 |
| 2  | 、       | 340              | 327                            | 374 | 348 | -                              | 01  | 212               |
| 3  | 、       | 138              | 184                            | 403 | 700 | -                              | -   | 195               |
| 4  | 、       | 208              | 007                            | 110 | 21  | -                              | -   | 365               |
| 5  | 白色      | 123              | 436                            | 298 | 127 | -                              | 007 | -                 |
| 6  | 白色      | 180              | 056                            | 215 | 059 | -                              | 01  | 89                |

(注) 「その他」には約熱減量分を含む。以下同じ。

この成膜は本発明のスケール除去剤がシリカ系スケールのみならず、カルシウムスケールに対しても有効であることを示している。

#### 実施例7

5HPのコンデンサー及び15RTのクーリングタワーについて下記処理濃度となる如く本発明スケール除去剤を添加して通常の稼動中にスケール洗浄を約2時間行なつた。

温度は27~32℃であつた。

- ① α-ヒドロキシ酢酸 5.0%
- ポリアクリル酸 0.5%
- (カヤクリルレジンB-32)
- ソジウムオクタサルホサクレネート 0.04%
- (マーボマーセPT)
- イピット30AB(防蝕剤) 0.01%

#### ② スケール組成例

外観 SiO<sub>2</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CaO MgO P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> その他

灰色 425 117 146 124 075 191

この結果、コンデンサーの高圧は処理前の10 kg/cm<sup>2</sup>から8 kg/cm<sup>2</sup>に低下し、またコンデンサーを開いたところスケールは、きれいに除去されていた。

#### 実施例8

α-ヒドロキシ酢酸 25部(重量%以下同じ)

ポリアクリル酸 2部

ソジウムオクタサルホサクレネート 0.2部

これを水に溶解して全量を100部とする。

この処方において、防蝕剤、消泡剤の少量を添加してもよい。このスケール除去剤を例えば3~10倍希釈の濃度となるように、クーリングタワー、ボイラー、熱交換器等水配管系統に添加してスケール洗浄をする。

#### 実施例9

α-ヒドロキシ酢酸 28部

ポリマレイン酸 2.5部

ソジウムオクタサルホサクレネート 0.3部

これを水に溶解して全量を100部とする。

この処方において防蝕剤、消泡剤の少量を添加してもよい。このスケール除去剤を例えば3~10倍希釈の濃度となるように、クーリングタワー、ボイラー、熱交換器等の水配管系統に添加してスケール洗浄をする。

許出願人 日本農薬株式会社

代理人・弁護士 等 飯 美(ほか1名)

